

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019039

International filing date: 20 December 2004 (20.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-426930  
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

04.2.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日  
Date of Application:

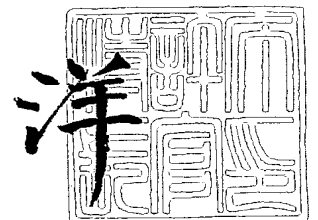
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 2 6 9 3 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 4 2 6 9 3 0 ]

出 願 人                      旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1031399  
【提出日】 平成15年12月24日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 2/16  
C08J 9/26

【発明者】  
【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成ケミカルズ株式会社内  
【氏名】 池本 貴志

【発明者】  
【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成ケミカルズ株式会社内  
【氏名】 河添 慎也

【特許出願人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 228095  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ポリオレフィン樹脂、可塑剤及びシリカ微粉体を混練・加熱溶融しながらシート状に成型した後、可塑剤、シリカ微粉体をそれぞれ抽出除去し、少なくとも一軸方向に延伸して微多孔膜を製造する方法において、使用するシリカ微粉体の分散平均粒径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、 $95 \text{ vol} \%$ 累積粒径と $5 \text{ vol} \%$ 累積粒径の比が $1.0 \sim 10.0$ であることを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

**【請求項 2】**

ポリオレフィン樹脂、可塑剤及び乾式法で作成したシリカ微粉体を混練・加熱溶融しながらシート状に成型した後、可塑剤、シリカ微粉体をそれぞれ抽出除去し、少なくとも一軸方向に延伸することを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

**【請求項 3】**

ポリオレフィン製微多孔膜が、ポリオレフィン製非水電解液系セパレーターであることを特徴とする請求項 1、または 2 記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリオレフィン製微多孔膜の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜且つ、透過性能に優れ、高強度及び安全性に優れたポリオレフィン製微多孔膜の製造方法に関するものであり、特に高容量の非水電解液系セパレーターとして有用なポリオレフィン製微多孔膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン製微多孔膜はこれまで、精密ろ過膜や電池用セパレーター、コンデンサー用セパレーター等に使用されている。特に近年では、リチウムイオン二次電池用セパレーターとして非常に多く用いられている。リチウムイオン二次電池は消費電力の上昇に伴い、高容量化や長寿命化が求められている。それを受けて、セパレーターには薄膜化と高透過性能が求められている。また、高容量化と同時に、薄膜化に伴う安全性の低下を防ぐため、高強度、高安全性もセパレーターに求められている。

本発明で言う安全性とは、電池内部が過熱した際にセパレーターが溶融して電極を覆う被膜となり、電流を遮断し、その被膜が安定に存在することにより電池の安全性を確保する性能でありシャットダウンと呼ばれる。

【0003】

これまで、特にリチウムイオン二次電池用セパレーターとして用いられる微多孔膜の製造方法としては、特許文献1に代表されるように、ポリマーと可塑剤を溶融混練後、ポリマーと可塑剤の混合フィルムを延伸した後、可塑剤を抽出して微多孔膜を得る方法が知られている。しかし、この手法では強度の高い膜は得られるものの、孔径が小さく、透過性が低いという問題があった。

【0004】

一方、透過性に優れた微多孔膜を得る製造方法として、例えばインフレーション成型して得られたポリオレフィン膜を熱処理することで微多孔膜を得る特許文献2に記載の製造方法や、ポリオレフィンと可塑剤の混合フィルムを高温で熱処理することで微多孔膜を得る特許文献3に記載の製造方法などがある。これらの中では透気度が低く、透過性は高い膜が開示されているが、低い透気度を得る為に気孔率が高くなっており、膜の強度が低い。その為、薄膜化した際、十分な目付けを確保することが出来ず、電池の安全性が得られない。また、孔径を大きくする為に、ポリマー融点近傍まで温度を上げて熱処理をしているため、僅かな温度の違いでも孔径が大きく変化し、孔径制御が難しく不安定という問題もあった。

【0005】

透過性に優れた、孔径の大きな微多孔膜を安定的に製造する方法としては、シリカ微粒子に代表される無機粉体をポリオレフィン樹脂とともに混練し、抽出した後、延伸する方法がある。例えば特許文献4、5などが開示されている。これらに開示されている方法を用いることで、容易に透過性に優れた孔径の大きな微多孔膜を製造することができる。

しかしながら、特許文献4においては高透過性を得る為に高気孔率になり、目付けを高くすることが出来ず、薄膜化した際の安全性と強度が不十分である。また特許文献5においても、大きな孔径は存在するが孔径の分布が広く、膜構造が疎な状態になっており、薄膜化した際に十分な膜の強度と安全性を確保することが難しくなっている。

【0006】

以上のように、これまでの技術では、電池の高容量化に伴い要求される、セパレーターの薄膜化に対して、高い透過性能と高い強度、高い安全性を同時に満足する微多孔膜の製造方法は得られていない。

【特許文献1】特許3347835号公報

【特許文献2】特開平10-258462号公報

【特許文献3】W000/20492号パンフレット

【特許文献4】特許3121047号公報

【特許文献5】特開2002-88188号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、薄膜且つ、透気度が低く透過性能に優れ、強度及び安全性に優れたポリオレフィン製微多孔膜の製造方法、特に高容量の非水電解液系セパレーターとして有用なポリオレフィン製微多孔膜の製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意研究した結果、均一かつ適当な粒径に分散するシリカ微粉体を用いることが、高い透過性能と高い強度を保ち、高い安全性を有する微多孔膜を製造する方法であることを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明は、下記の通りである。

1. ポリオレフィン樹脂、可塑剤及びシリカ微粉体を混練・加熱溶融しながらシート状に成型した後、可塑剤、シリカ微粉体をそれぞれ抽出除去し、少なくとも一軸方向に延伸して微多孔膜を製造する方法において、使用するシリカ微粉体の分散平均粒径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、 $95 \text{ vol} \%$ 累積粒径と $5 \text{ vol} \%$ 累積粒径の比が $1.0 \sim 10.0$ であることを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

2. ポリオレフィン樹脂、可塑剤及び乾式法で作成したシリカ微粉体を混練・加熱溶融しながらシート状に成型した後、可塑剤、シリカ微粉体をそれぞれ抽出除去し、少なくとも一軸方向に延伸することを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

3. ポリオレフィン製微多孔膜が、ポリオレフィン製非水電解液系セパレーターであることを特徴とする1.または2.に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法を用いることで、薄膜且つ、透気度が低く透過性能に優れ、強度及び安全性に優れた、高容量の非水電解液系セパレーターとして有用なポリオレフィン製微多孔膜を得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について、特にその好ましい形態を中心に、具体的に説明する。

本発明微多孔膜の好ましい製造方法は、下記の(a)～(e)工程を含む。

(a) ポリオレフィン樹脂、可塑剤、シリカ微粉体及び添加剤をヘンシェルミキサー等で混合造粒する工程。

(b) (a)工程で作成した混合物を、先端にTダイを装着した押出機中で溶融混練する工程。

(c) (b)工程で得た混練物を、Tダイから押出し、両側から加熱ロールで圧延後、冷却しシート状に成形する工程。

(d) シート状の成形物から可塑剤とシリカを抽出除去、並びに乾燥する工程。

(e) シート状の成形物を少なくとも一方向に延伸、並びに熱処理をする工程。

【0011】

(a)工程において、本発明に用いるシリカ微粉体の分散平均粒径は $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。分散平均粒径は一次粒径とは異なり、シリカ微粒子の凝集状態、分散状態を示す。シリカのような微粒子は凝集力が強く、通常凝集体を形成しており、一次粒子の状態では存在ににくい。微粒子混合系において重要なのは微粒子の凝集と分散状態である。平均分散粒径が $0.01 \mu\text{m}$ よりも小さいと、微多孔膜を製造する時に用いた際、細かく分散しすぎる為、得られる微多孔膜の透過性が不十分となる場合がある。また、平均分散粒径が $5 \mu\text{m}$ より

も大きいと、微多孔膜を製造する時に用いた際、シリカ粒子が膜中に大きな状態として存在するため、膜の構造が疎になり、得られた微多孔膜の強度とシャットダウン性が不十分となる場合がある。

#### 【0012】

また、本発明に用いるシリカ微粉体の95 vol %分散累積粒径と5 vol %分散累積粒径の比は1.0～10.0であり、好ましくは1.0～7.0であり、更に好ましくは、1.0～5.0である。5 vol %分散累積粒径とは、使用するシリカ微粉体全体に占める、小粒径側から積算した体積分率の累計が5%に達する粒子径である。同様に、95 vol %分散累積粒径とは、使用するシリカ微粉体全体に占める小粒径側から積算した体積分率が95%に達する粒子径である。分散粒径比は、アルコール中分散平均粒径測定時のシリカ微粒子の分布状態を示す。シリカ微粉体の分散粒径比が10.0を超えると、膜中でのシリカ粒子の分散が不均一であり、膜構造が疎になってしまい得られた微多孔膜の強度とシャットダウン性が不十分となる場合がある。

#### 【0013】

シリカ微粉体の合成方法としては、一般的にその特徴から製法が大きく3つに分けられる。1000℃以上の高温下で生成させる乾式法。珪酸ソーダと鉍酸および塩類を水溶液中で反応させる湿式法。珪酸ソーダを鉍酸と反応させてシリカゲルを生成させた後、ゲル中の水を有機溶媒で置換して得られたオルガノゲルを加圧加熱処理して作成するエアロゲル法がある。

乾式法の中では、気化させた四塩化珪素を空气中で燃焼させて、非常に微細なシリカ粒子を得る燃焼法が多く用いられている。この他にも、珪砂とコークスを加熱して得られるSiO蒸気を空气中で酸化させて燃焼法よりも大きな粒子を得る加熱法がある。

湿式法の中では、珪酸ソーダと鉍酸の反応時にPHをアルカリ性にしてシリカ粒子の成長速度を上げてフロック状に凝集させることで、生成したシリカを沈降させる沈降法と、反応時にPHを酸性にしてシリカ粒子の成長を抑えた状態でシリカを凝集させ、シリカ凝集体と反応液をゲル状にするゲル法がある。

#### 【0014】

本発明では、ここに挙げた製法に代表される製法で作成したシリカを用いることができるが、シリカ微粉体の分散性を考えると乾式法で合成したシリカが好ましい。また、合成したシリカの表面に疎水化処理を行った表面疎水性シリカも知られているが、膜中での分散、製造時のハンドリング、シリカの価格を考えると親水性シリカが好ましい。シリカ微粉体の吸油量は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤と分散を考えると好ましくは100～400 ml/100 gであり、更に好ましくは150～300 ml/100 gである。

#### 【0015】

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂は、一種のポリオレフィンからなっても、ポリオレフィン組成物であってもよい。ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられ、これらを2種類以上ブレンドして用いても良い。高い透過性を実現する為にはポリエチレンを単独で用いることが好ましい。

本発明にて使用されるポリエチレンの種類としては、密度が0.94 g/cm<sup>3</sup>を越えるような高密度ポリエチレン、密度が0.93～0.94 g/cm<sup>3</sup>の範囲の中密度ポリエチレン、密度が0.93 g/cm<sup>3</sup>より低い低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等が挙げられるが、膜強度を高くするためには、高密度ポリエチレン及び中密度ポリエチレンの使用が好ましく、それらを単独で使用しても、或いは混合物として使用してもよい。

#### 【0016】

また、高い強度を実現するためには、極限粘度 $[\eta]$ が5～20 dl/g程度の超高分子量ポリエチレンを5～90 wt %加えることが好ましく、成形性を考えると10～80 wt %加えることが更に好ましい。また、高い透過性能を得るためには、高密度ポリエチレンを10～95 wt %加えることが好ましい。

本発明で使用するポリプロピレンの種類としては、プロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンランダムコポリマー、エチレン-プロピレンブロックコポリマーが挙げられるが、使用する全ポリプロピレンにおけるエチレン含量は1モル%以下とすることが好ましく、全てプロピレンホモポリマーであることが好ましい。使用するポリプロピレンの $[\eta]$ は1~25 dl/gであることが好ましく、2~7 dl/gであることがさらに好ましい。

#### 【0017】

本発明に用いられる可塑剤はフタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジブチルのようなフタル酸エステルやアジピン酸エステルやグリセリン酸エステル等の有機酸エステル類、リン酸トリオクチル等のリン酸エステル類や流動パラフィン、固形ワックス、ミネラルオイル等が挙げられるが、ポリエチレンとの相溶性を考慮するとフタル酸エステルが好ましい。尚、これらを単独で使用しても或いは混合物として使用してもよい。

ポリオレフィン樹脂、可塑剤、シリカ微粉体の混合比については、ポリオレフィン樹脂は微多孔膜の強度を高くする為に10~50wt%が好ましく、20~40wt%が更に好ましい。可塑剤は成形性を良くし、微多孔膜の孔径を適正化する為に30~70wt%が好ましく、40~60wt%が更に好ましい。シリカ微粉体は孔径を適正化し、膜の強度を高くする為に5~40wt%が好ましく、10~30wt%が更に好ましい。

#### 【0018】

なお、ポリエチレン、可塑剤、シリカ微粉体の他に本発明を大きく阻害しない範囲で必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤等の各種添加剤を添加することができる。

これらポリエチレン、微粉シリカ、可塑剤の三成分の混合には、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、プロシェアミキサー、リボンプレンダー等の配合機を用いた通常の混合法で充分である。

#### 【0019】

(b) 工程では、混合物を押出機、ニーダー等の熔融混練装置により混練される。得られる混練物は、Tダイスを用いた熔融成形によりシート状に成形される。この場合、ギアポンプを介して成形するのが、寸法安定性の面で好ましく、特にギアポンプ前圧力を一定に制御して成形するのが、寸法安定性の面で好ましい。

#### 【0020】

(c) 工程では、冷却方法としては、エアーにて冷却する方法、Tダイス吐出樹脂温度より20~120℃低い温調したロールにて接触させて冷却する方法、Tダイス吐出樹脂温度より20~120℃低いカレンダーロールにて圧延成形してシート状に成形しながら冷却する方法をとることができるが、Tダイス吐出樹脂温度より20~120℃低いカレンダーロールにて圧延成形してシート状に成形しながら冷却する方法をとるのが膜厚み均一性の面で好ましく、ロールを使用する際、Tダイスとロールのシートとの接点の距離は5~500mmの範囲にて成形するのが好ましい。ダイス吐出温度は通常の熱電対温度計にて端子をダイスに触れないようにし、吐出樹脂に接触させることにより測定することができる。

#### 【0021】

(d) 工程では、膜中の可塑剤とシリカを溶剤によって抽出を行う。可塑剤の抽出に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、アセトン等の有機溶剤、塩化メチレン等のハロゲン系炭化水素溶剤を使用することができる。可塑剤抽出の後、シリカ抽出を行うが、シリカの抽出に用いられる溶剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ水溶液を使用することができる。

#### 【0022】

(e) 工程では、少なくとも一軸方向に延伸する工程である。一軸方向に延伸する際は、ロール延伸でも、テンターを用いた延伸でも可能である。延伸倍率は高強度と薄膜化を考えると二軸延伸が好ましい。延伸倍率は高強度と薄膜化を考えると面倍率で6倍以上が好ましく、更に好ましくは8倍以上である。二軸延伸する場合は、逐次二軸延伸でも同時二軸延伸でもどちらでも構わない。孔径が大きく、高透過性の微多孔膜を得る為には逐次



二軸延伸が好ましい。その際、一枚膜で延伸も出来るし、複数枚重ねて延伸することも出来る。高強度の観点から、二枚以上重ねて延伸することが好ましい。また、さらに、延伸に続いて、または後に、熱固定あるいは熱緩和等の熱処理を行っても良い。

#### 【0023】

本発明の製造方法により得られた微多孔膜の膜厚は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $5 \sim 27 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 25 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 22 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。機械的強度とシャットダウン時の安全性確保の観点からは膜厚は $5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、透過性能と高容量電池向けの薄膜化の観点からは膜厚は $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

本発明の製造方法により得られた微多孔膜の気孔率は $30 \sim 60\%$ が好ましく、更に好ましくは $35 \sim 55\%$ である。透過性能の観点からは、気孔率は $30\%$ 以上が好ましく、機械的強度とシャットダウン時の安全性確保の観点からは、気孔率は $60\%$ 以下が好ましい。

#### 【0024】

本発明の製造方法により得られた微多孔膜の透気度は $50 \sim 250 \text{秒} / 100 \text{cc}$ が好ましく、更に好ましくは $50 \sim 200 \text{秒} / 100 \text{cc}$ である。シャットダウン時の安全性確保の観点からは $50 \text{秒} / 100 \text{cc}$ 以上が好ましく、透過性能の観点からは $250 \text{秒} / 100 \text{cc}$ 以下が好ましい。

本発明の製造方法により得られた微多孔膜の突刺強度は $20 \mu\text{m}$ 換算で $3.0 \text{N}$ 以上が好ましく、更に好ましくは $3.5 \text{N}$ 以上である。 $20 \mu\text{m}$ 換算の突刺強度が $3.0 \text{N}$ よりも小さいと、膜強度が低く、膜が破れやすくハンドリングと安全性に劣る。

本発明の製造方法により得られた微多孔膜の最大孔径は $0.07 \sim 0.3 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.08 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.09 \sim 0.15 \mu\text{m}$ である。透過性能の観点からは最大孔径は $0.07 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、シャットダウン時の安全性確保の観点からは $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

#### 【0025】

本発明の製造方法により得られた微多孔膜の平均孔径の比と最大孔径の比は $1.5$ 以下が好ましく、更に好ましくは $1.4$ 以下である。シャットダウン時の安全性確保の観点からは、孔径比が $1.5$ 以下と孔径分布が狭く孔構造が均一であることが好ましい。

本発明の製造方法により得られた微多孔膜のシャットダウン間温度は $7^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $5^\circ\text{C}$ 以下であり、更に好ましくは $4^\circ\text{C}$ 以下である。シャットダウン時の安全性確保の観点からシャットダウンが開始してから電流の遮断が完全に行われるまでの温度は $5^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、膜が溶融し始めてからシャットダウンが行われるまでの温度差が少なく、時間が短いほうが安全性に優れる。

#### 【実施例】

##### 【0026】

次に実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

実施例において示される試験方法は次の通りである。

##### (1) シリカ分散粒子径 ( $\mu\text{m}$ )

島津製作所(株)製レーザー回折/散乱式粒度分布測定器を用いて下記条件で測定した。

測定溶媒 : 工業用アルコール

日本アルコール販売(株)製 エキネンF-8 (商品名)

組成 . . . エタノール $86.4\%$ 、メタノール $7.3\%$ 、水分 $6.3\%$

分散条件 :  $200 \text{rpm}$ で攪拌しながら $40 \text{W}$ の超音波を $10$ 分の照射後に測定

シリカ屈折率設定値 : 実数部 $\cdots 1.40$ 、虚数部 $\cdots 0$

測定温度 :  $25^\circ\text{C}$

測定で求めたメディアン径を分散平均粒子径とした。

##### 【0027】

##### (2) 分散累積粒度比

(1) の装置で測定した値を用い、下記の式により計算した。

分散累積粒度比 =  $95 \text{ vol} \% \text{累積粒径} / 5 \text{ vol} \% \text{累積粒径}$

(3) 吸油量 ( $\text{ml} / 100 \text{ g}$ )

JIS K5101-1991 に準拠し、DOP を用いて測定した。

(4) 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

ダイヤルゲージ (尾崎製作所: PEACOCK (商品名) No. 25) にて測定した。

【0028】

(5) 気孔率 (%)

20 cm 角のサンプルをとり、その体積と質量から次式を用いて計算した。

気孔率 (%) =  $(\text{体積} (\text{cm}^3) - \text{質量} (\text{g}) / \text{ポリエチレンの密度}) / \text{体積} (\text{cm}^3) \times 100$

(6) 透気度 ( $\text{秒} / 0.1 \text{ dm}^3$ )

JIS P-8117 準拠のガーレー式透気度計にて測定した。

(7) 突き刺し強度 (g)

カトーテック製 KES-G5 ハンディー圧縮試験器 (商品名) を用いて、針先端の曲率半径 0.5 mm、突き刺し速度  $2 \text{ mm} / \text{sec}$  の条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重 (g) を測定した。測定値に  $20 (\mu\text{m}) / \text{膜厚} (\mu\text{m})$  を乗じることによって  $20 \mu\text{m}$  換算突き刺し強度とした。

【0029】

(8) 最大孔径 (バブルポイント法) ( $\mu\text{m}$ )

ASTM E-128-61 に準拠し、エタノール中でのバブルポイントにより算出した。

(9) 平均孔径 (ハーフトライ法) ( $\mu\text{m}$ )

ASTM F-316-86 に準拠し、エタノールを使用して測定した。

(10) 孔径比

(8)、(9) で測定した孔径を用い以下の式で孔径比を測定した

孔径比 =  $\text{最大孔径} / \text{平均孔径}$

【0030】

(11) 電気抵抗 ( $\Omega \text{ cm}^2$ )

安藤電気製 LCR メーター AG-43 (商品名) と図 1 に示したセルを用いて  $1 \text{ kHz}$  の交流にて測定し、次式で算出した。

電気抵抗 =  $(\text{膜が存在するときの抵抗値} - \text{膜が存在しないときの抵抗値}) \times 0.785$

なお、電解液: プロピレンカーボネートとジエトキシエタンの混合溶液 ( $50 / 50$  容量%) 中に過塩素酸リチウム  $1 \text{ mol} / \text{リットル}$  を溶解した、電極: 白金黒電極、極板面積:  $0.785 \text{ cm}^2$ 、極間距離:  $3 \text{ mm}$  の条件で測定した。

【0031】

(12) シャットダウン間温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

厚さ  $10 \mu\text{m}$  のニッケル箔を 2 枚 (A、B) 用意し、一方のニッケル箔 A をスライドガラス上に、縦  $10 \text{ mm}$ 、横  $10 \text{ mm}$  の正方形部分を残してテフロン (登録商標) テープでマスキングすると共に固定する。

熱電対を繋いだセラミックスプレート上に、別のニッケル箔 B を載せ、この上に規定の電解液で 3 時間浸漬させた、測定試料の微多孔膜を置き、その上からニッケル箔を貼りつけたスライドガラスを載せ、更にシリコンゴムを載せる。

これをホットプレート上にセットした後、油圧プレス機にて  $1.5 \text{ MPa}$  の圧力をかけた状態で、 $15^{\circ}\text{C} / \text{min}$  の速度で昇温した。この際のインピーダンス変化を交流  $1 \text{ V}$ 、 $1 \text{ kHz}$  の条件下で測定した。

【0032】

この測定によりシャットダウン速度を以下のように求めた。横軸に温度、縦軸に  $\text{Log}$  (インピーダンス) のグラフを作成し、インピーダンス  $100 \Omega$  の所で曲線に対して接線を引き、この接線が  $1 \Omega$  と交わる点と  $1000 \Omega$  と交わる点を用いてシャットダウン間温

度を求めた。

シャットダウン間温度＝（接線が $1000\Omega$ と交わる温度－接線が $1\Omega$ と交わる温度）  
なお、規定の電解液の組成比は以下の通りである。

溶媒の組成比（体積比）：炭酸プロピレン／炭酸エチレン／ $\delta$ -ブチラクトン＝ $1/1/2$

電解液の組成比：上記溶媒にて $LiBF_4$ を $1mol/l$ の濃度になるように溶かし、 $0.5$ 重量％になるようにトリオクチルフォスフェイトを加えた。

（13） 極限粘度（ $dl/g$ ）

原料のポリオレフィン及び膜の極限粘度 $[\eta]$ の測定は、ASTM D4020に基づき、デカリン溶媒における $135^\circ C$ での極限粘度 $[\eta]$ を求めることによって得られる。

#### 【0033】

以下の実施例、比較例で用いたシリカ微粉末の特性を表1に示す。

##### [実施例1]

乾式法で作成した平均分散粒子径 $0.25\mu m$ 、 $95vol\%$ 累積粒径 $0.45\mu m$ 、 $5vol\%$ 累積粒径 $0.15\mu m$ 、分散粒径比 $3.0$ 、吸油量 $240ml/100g$ 、1次粒径 $12nm$ のシリカ微粉体Aを $20wt\%$ 、 $[\eta]$  $7.0dl/g$ の超高分子量ポリエチレンを $19.2wt\%$ 、 $[\eta]$  $2.8dl/g$ の高密度ポリエチレンを $12.8wt\%$ 、フタル酸ジオクチル（DOP）を $48wt\%$ 混合して造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し厚さ $90\mu m$ のシート状に成形した。該成形物から塩化メチレンにてDOPを、水酸化ナトリウムにて微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を2枚重ねて $110^\circ C$ に加熱のもと、縦方向に $4.5$ 倍延伸した後、 $130^\circ C$ に加熱のもと、横方向に $2.0$ 倍延伸した。得られた膜の物性を表2に記載した。

#### 【0034】

##### [実施例2]

実施例1と同様に作成した微粉シリカ抽出膜を2枚重ねて $115^\circ C$ に加熱のもと、縦方向に $5.0$ 倍延伸した後、 $133^\circ C$ に加熱のもと、横方向に $2.2$ 倍延伸した。得られた膜の物性を表2に記載した。

#### 【0035】

##### [実施例3]

実施例1と同様に作成した微粉シリカ抽出膜を2枚重ねて $117^\circ C$ に加熱のもと、縦方向に $6.0$ 倍延伸した後、 $135^\circ C$ に加熱のもと、横方向に $2.5$ 倍延伸した。得られた膜の物性を表2に記載した。

#### 【0036】

##### [実施例4]

湿式法で作成した平均分散粒子径 $0.60\mu m$ 、 $95vol\%$ 累積粒径 $0.85\mu m$ 、 $5vol\%$ 累積粒径 $0.42\mu m$ 、分散粒径比 $2.0$ 、吸油量 $200ml/100g$ 、1次粒径 $15nm$ のシリカ微粉体Bを用いた以外は実施例1と同じように微多孔膜を作成した。得られた膜の物性を表2に記載した。

#### 【0037】

##### [実施例5]

実施例1で用いたシリカ微粉体を $20.6wt\%$ 、 $[\eta]$  $11.5dl/g$ の超高分子量ポリエチレン $10.2wt\%$ 、 $[\eta]$  $1.8dl/g$ の高密度ポリエチレン $10.2wt\%$ 、 $[\eta]$ が $1.8dl/g$ の直鎖状低密度ポリエチレン $13.6wt\%$ 、DOP $45.4wt\%$ を混合して造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し厚さ $90\mu m$ のシート状に成形した。該成形物から塩化メチレンにてDOPを、水酸化ナトリウムにて微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を2枚重ねて $115^\circ C$ に加熱のもと、縦方向に $4.5$ 倍延伸した後、 $120^\circ C$ に加熱のもと、横方向に $2.0$ 倍延伸した。得られた膜の物性を表2に記載した。

#### 【0038】

## [実施例 6]

乾式法で作成し、表面をジメチルシクロロシランで疎水化した疎水性シリカであり、平均分散粒子径  $0.27\mu\text{m}$ 、 $95\text{ vol}\%$  累積粒径  $0.55\mu\text{m}$ 、 $5\text{ vol}\%$  累積粒径  $0.16\mu\text{m}$ 、分散粒径比 3.4、吸油量  $280\text{ ml}/100\text{ g}$ 、1次粒径  $12\text{ nm}$  のシリカ微粉体 C を  $20\text{ wt}\%$ 、 $[\eta]$   $7.0\text{ dl/g}$  の超高分子量ポリエチレンを  $19.2\text{ wt}\%$ 、 $[\eta]$   $2.8\text{ dl/g}$  の高密度ポリエチレンを  $12.8\text{ wt}\%$ 、フタル酸ジオクチル (DOP) を  $48\text{ wt}\%$ 、ヘンシェルミキサーで混合した後、二軸押出機にて混練・押出した後、冷却を行いペレタイザーにてペレット原料とした。

## 【0039】

この原料を実施例 1 と同様に T ダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し厚さ  $90\mu\text{m}$  のシート状に成形した。該成形物から塩化メチレンにて DOP を、水酸化ナトリウムにて微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を 2 枚重ねて  $110^\circ\text{C}$  に加熱のもと、縦方向に 4.5 倍延伸した後、 $130^\circ\text{C}$  に加熱のもと、横方向に 2.0 倍延伸した。得られた膜の物性を表 2 に記載した。

## 【0040】

## [比較例 1]

湿式法で作成した、平均分散粒子径  $7.1\mu\text{m}$ 、 $95\text{ vol}\%$  累積粒径  $10.10\mu\text{m}$ 、 $5\text{ vol}\%$  累積粒径  $2.5\mu\text{m}$ 、分散粒径比 4.0、吸油量  $190\text{ ml}/100\text{ g}$ 、1次粒径  $20\text{ nm}$  のシリカ微粉体 D を用いた以外は実施例 1 と同じように微多孔膜を作成した。得られた膜の物性を表 2 に記載した。

## 【0041】

## [比較例 2]

湿式法で作成した、平均分散粒子径  $2.0\mu\text{m}$ 、 $95\text{ vol}\%$  累積粒径  $6.40\mu\text{m}$ 、 $5\text{ vol}\%$  累積粒径  $0.48\mu\text{m}$ 、分散粒径比 13.3、吸油量  $220\text{ ml}/100\text{ g}$ 、1次粒径  $15\text{ nm}$  のシリカ微粉体 D を用いた以外は実施例 1 と同じように微多孔膜を作成した。得られた膜の物性を表 2 に記載した。

## 【0042】

## [比較例 3]

$[\eta]$   $7.0\text{ dl/g}$  の超高分子量ポリエチレンを  $60\text{ wt}\%$ 、 $[\eta]$   $2.8\text{ dl/g}$  の高密度ポリエチレンを  $40\text{ wt}\%$  をタンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリエチレン混合物  $45\text{ wt}\%$  と流動パラフィン  $55\text{ wt}\%$  を、T ダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し、厚み  $1850\mu\text{m}$  のゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、 $115^\circ\text{C}$  の加熱のもと倍率  $7\times 7$  倍の同時に軸延伸を行った。次に、塩化メチレン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し微多孔膜とした。

得られた微多孔膜の物性を表 2 に記載した。

## 【0043】

【表 1】

	シリカ微粉体特性					
	分散粒径	95vol% 累積粒径	5vol% 累積粒径	分散 粒径比	吸油量	1次粒径
	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$		ml/100g	nm
シリカA	0.25	0.45	0.15	3.0	240	12
シリカB	0.60	0.85	0.42	2.0	200	15
シリカC	0.27	0.55	0.16	3.4	280	12
シリカD	7.10	10.10	2.50	4.0	190	20
シリカE	2.08	6.40	0.48	13.3	220	15

【 0 0 4 4 】

【表 2】

	使用 シリカ	微多孔膜特性									
		膜厚 μm	気孔率 %	透気度 秒/100cc	突刺強度 20 μ 換算 g	最大孔径 μm	平均孔径 μm	孔径比	電気抵抗 Ω・m <sup>2</sup>	SD温度 ℃	極限粘度 dl/g
実施例1	A	18	46	100	480	0.134	0.098	1.37	0.9	2.5	4.9
実施例2	A	15	45	95	530	0.137	0.101	1.36	0.8	3.0	4.9
実施例3	A	10	44	80	600	0.122	0.095	1.28	0.8	4.0	4.9
実施例4	B	18	47	95	460	0.146	0.104	1.40	0.9	3.0	4.9
実施例5	A	20	46	110	450	0.134	0.097	1.38	0.9	3.0	4.5
実施例6	C	18	46	120	480	0.126	0.093	1.36	0.9	2.5	4.9
比較例1	D	18	52	50	320	0.223	0.150	1.49	0.7	10.5	4.9
比較例2	E	18	49	95	350	0.176	0.100	1.76	1.1	9.0	4.9
比較例3	-	20	43	350	450	0.05以下	0.03以下	-	1.2	3.0	4.9

## 【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 5 】

本発明は、薄膜且つ、透過性能に優れ、高強度及び安全性に優れたポリオレフィン製微多孔膜の製造方法であり、非水電解液系電池セパレーター、特に薄膜化が求められる高容量の非水電解液系セパレーターを作成する製造方法として好適である。

## 【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 6 】

【図 1】 ヒューズ温度、ショート温度を測定する際に使用するニッケル箔付きスライドガラスを示す平面図。

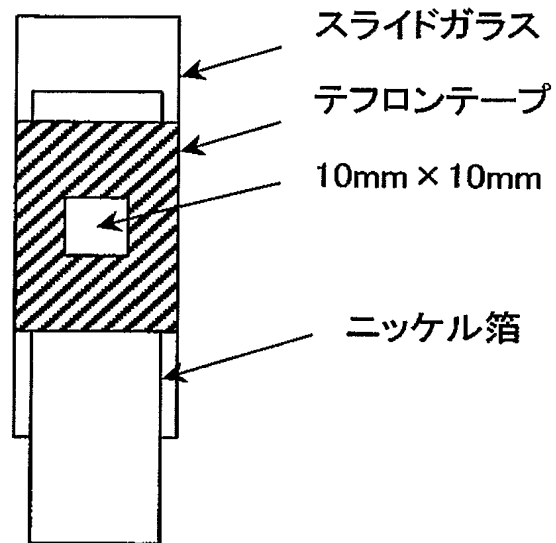
【図 2】 ヒューズ温度、ショート温度測定装置の概略図。

【図 3】 実施例 1 及び比較例 1 のインピーダンスの推移を表すグラフ。

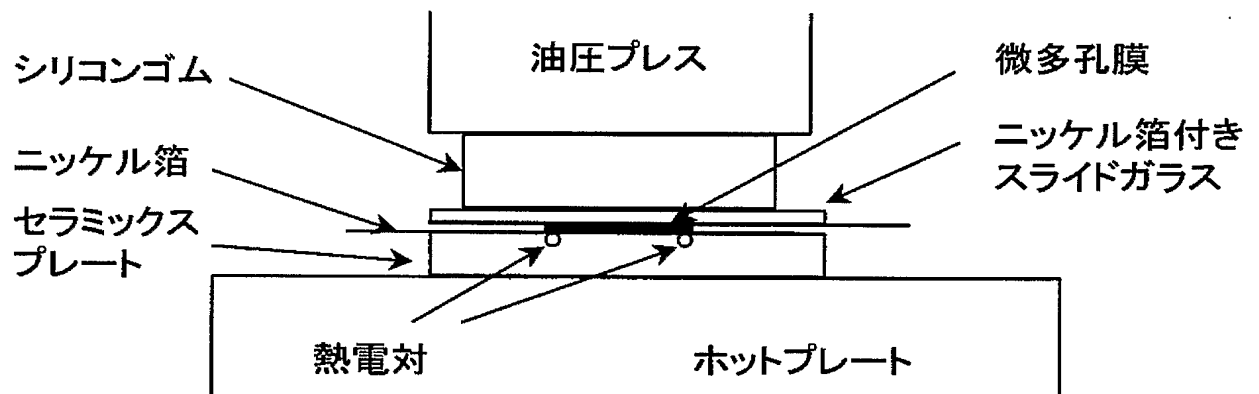
【図 4】 実施例 1 のインピーダンスの推移を表す拡大図。

【図 5】 比較例 1 のインピーダンスの推移を表す拡大図。

【書類名】 図面  
【図 1】

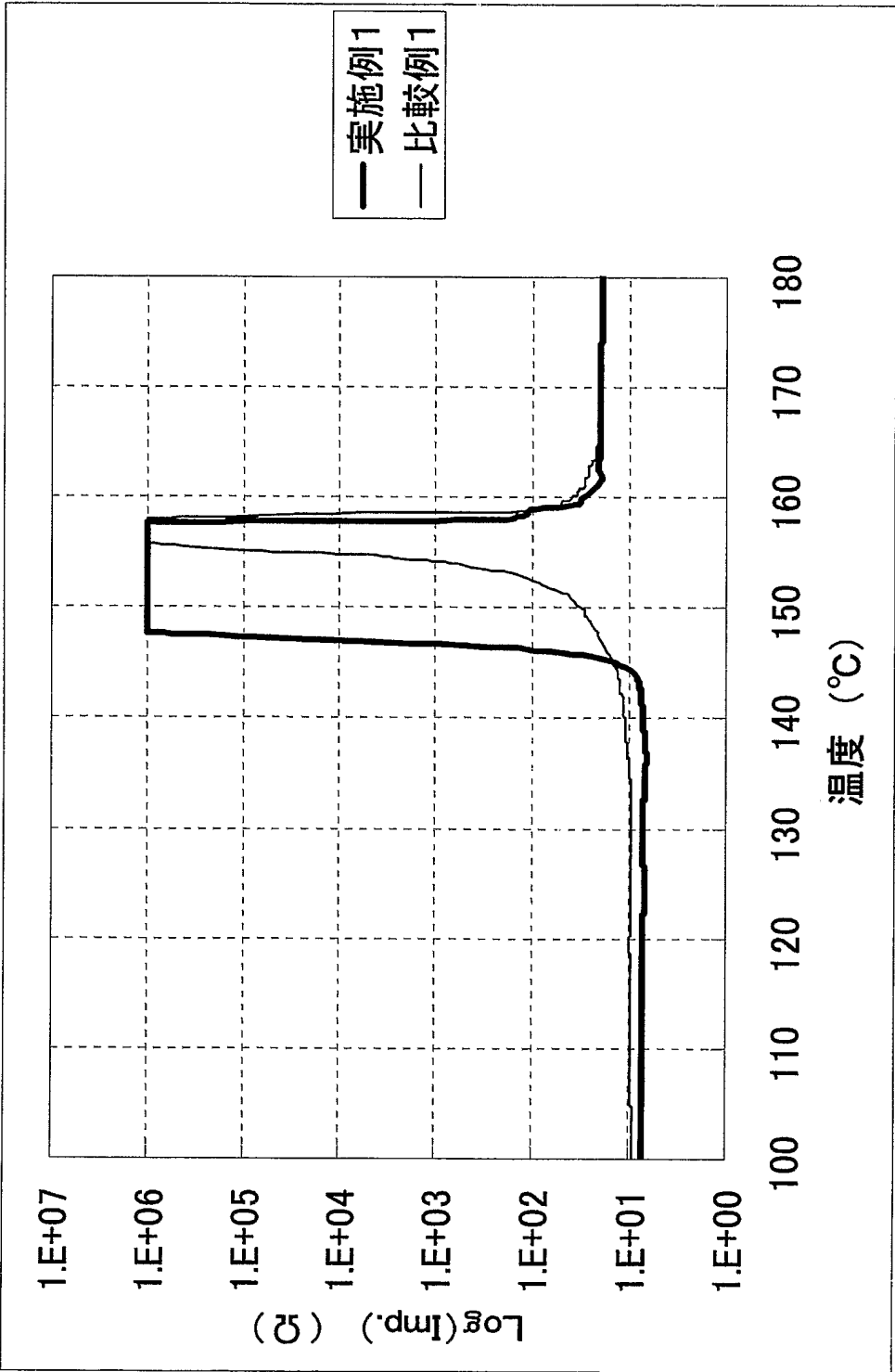


【図 2】

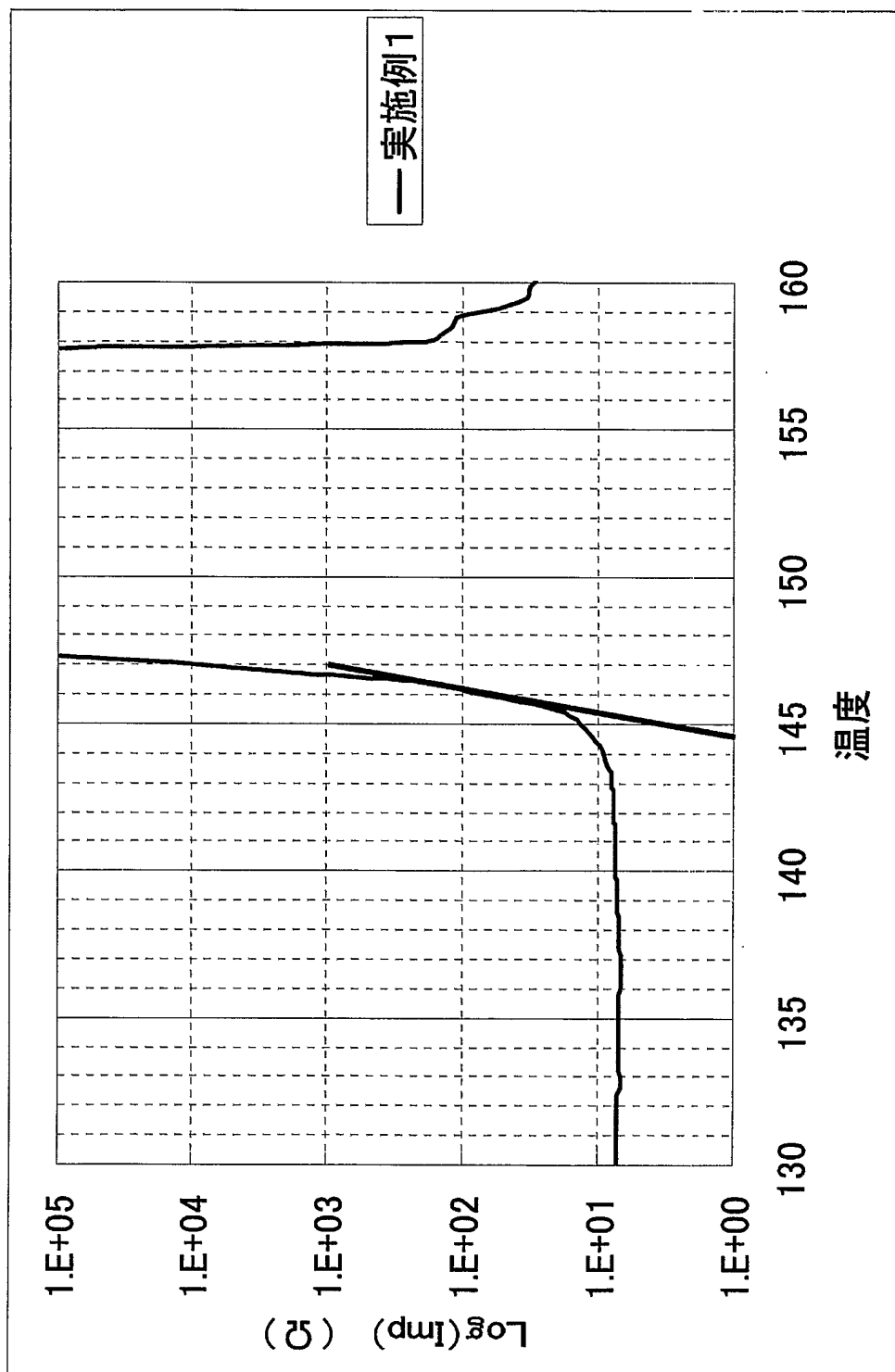




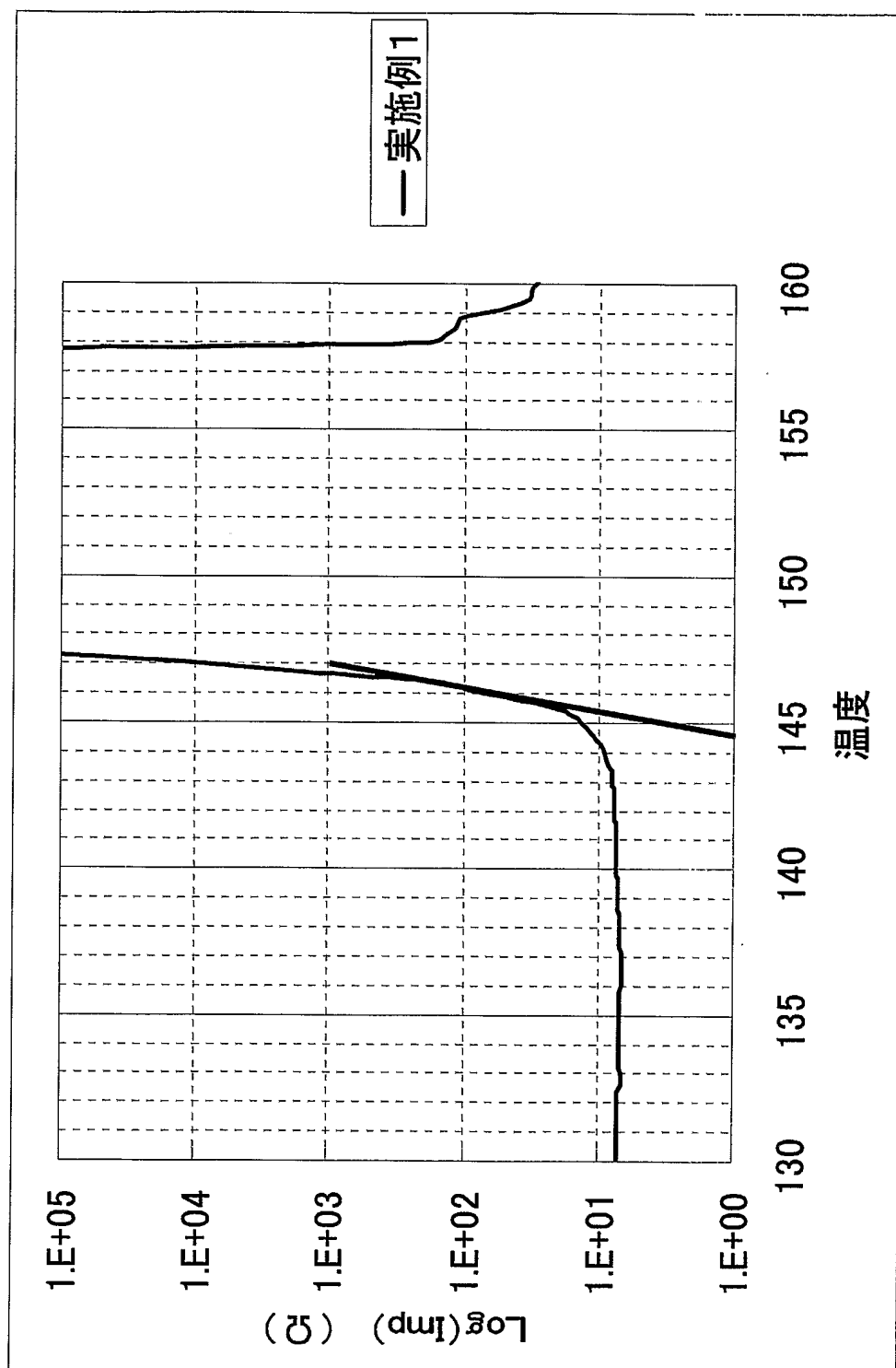
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量の非水電解液系セパレーターとして有用なポリオレフィン製微多孔膜の製造方法、特に高容量の非水電解液系セパレーターとして有用なポリオレフィン製微多孔膜の製造方法の提供。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂、可塑剤及びシリカ微粉体を混練・加熱溶融しながらシート状に成型した後、可塑剤、シリカ微粉体をそれぞれ抽出除去し、少なくとも一軸方向に延伸して微多孔膜を製造する方法において、使用するシリカ微粉体の分散平均粒径が  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$  であり、 $95 \text{ vol} \%$  累積粒径と  $5 \text{ vol} \%$  累積粒径の比が  $1.0 \sim 10.0$  であることを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 3 - 4 2 6 9 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社